

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-073182

(43)Date of publication of application : 18.03.1997

(51)Int.Cl.

G03G 5/06  
G03G 5/06

(21)Application number : 07-229329

(71)Applicant : MITA IND CO LTD

(22)Date of filing : 06.09.1995

(72)Inventor : KADOI MIKIO  
NAKAMORI HIDEO  
UCHIDA MASANORI  
HAMAZAKI KAZUYA

## (54) ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a novel electrophotographic photoreceptor having improved sensitivity, electrical characteristics and stability.

SOLUTION: This photoreceptor is a single layer type photoreceptor contg. an electric charge transferring agent and an electric charge generating agent, and a mixture of metal-free phthalocyanine having diffraction peaks of its X-ray diffraction spectrum with CuK- $\alpha$  as a ray source at  $7.5^\circ$ ,  $9.1^\circ$ ,  $16.7^\circ$ ,  $17.9^\circ$ ,  $22.3^\circ$  and  $28.6^\circ$  Bragg angles ( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) with titanyl phthalocyanine having diffraction peaks at  $9.5^\circ$ ,  $14.2^\circ$ ,  $24.0^\circ$  and  $27.2^\circ$  is used as the electric charge generating agent. The titanyl phthalocyanine content of the electric charge generating agent is  $>50\text{wt.}\%$ .

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

17.05.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3572123

[Date of registration]

02.07.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-73182

(43)公開日 平成9年(1997)3月18日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 5/06	3 7 2		G 0 3 G 5/06	3 7 2
	3 7 3			3 7 3

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 23 頁)

(21)出願番号	特願平7-229329	(71)出願人	000006150 三田工業株式会社 大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号
(22)出願日	平成7年(1995)9月6日	(72)発明者	角井 幹男 大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社内
		(72)発明者	中森 英雄 大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社内
		(72)発明者	内田 真紀 大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 亀井 弘勝 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電子写真感光体

(57)【要約】

【課題】 感度、電気特性および安定性が向上した新規な電子写真感光体を提供する。

【解決手段】 電荷輸送剤と電荷発生剤とを含む単層型の感光体であって、電荷発生剤として、

【外1】



を線源とするX線回折スペクトルの回折ピークが、ブラッグ角度 ( $2\theta \pm 0.2$  度) で 7.5、9.1、16.7、17.9、22.3 および 28.6 度にある無金属フタロシアニンと、9.5、14.2、24.0 および 27.2 度にあるチタニルフタロシアニンとの混合物であり、かつ電荷発生剤の総量中における前記チタニルフタロシアニンの含有割合が 50 重量%より多くなるように混合したものをを用いる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】感光層中に電荷輸送剤と電荷発生剤とを含む単層型の感光体であって、前記電荷発生剤が、  
【外1】



を線源とするX線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角度 ( $2\theta \pm 0.2$  度) が7.5度、9.1度、16.7度、17.4度、22.3度および28.6度に回折ピークを示す無金属フタロシアニンと、ブラッグ角度 ( $2\theta \pm 0.2$  度) が9.5度、14.2度、24.0度および27.2度に回折ピークを示すチタニルフタロシアニンとの混合物からなり、電荷発生剤の総量中における前記チタニルフタロシアニンの含有割合が50重量%よりも多いことを特徴とする電子写真感光体。

【請求項2】前記無金属フタロシアニンの回折ピークが、ブラッグ角度 ( $2\theta \pm 0.2$  度) が7.5度、9.1度、16.7度、17.4度、22.3度、23.9度、27.2度および28.6度であり、前記チタニルフタロシアニンの回折ピークが、ブラッグ角度 ( $2\theta \pm 0.2$  度) が7.3度、9.5度、11.5度、14.2度、17.9度、24.0度および27.2度である請求項1記載の電子写真感光体。

【請求項3】前記電荷輸送剤が正孔輸送剤および/または電子輸送剤である請求項1記載の電子写真感光体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、静電式複写機、レーザープリンタ、普通紙ファクシミリ装置などの画像形成装置に使用される電子写真感光体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】上記画像形成装置における感光体には、無機半導体材料を用いた感光体に比べて製造が容易であり、かつ感光体の構成材料が多様であるために機能設計の自由度が大きいという理由から、有機感光体が広く使用されている。有機感光体には、光照射によって電荷を発生する電荷発生剤と、電荷発生剤で発生した電荷を輸送する電荷輸送剤が用いられている。このうち電荷発生剤は、感光体の感度領域に応じて種々の顔料が使用される。例えば、赤外ないし近赤外領域に波長を有する半導体レーザー光や赤外線LED光などの光に感応する感光体には、無金属フタロシアニン、チタニルフタロシアニン等のフタロシアニン系顔料が電荷発生剤として広く使用されている。

【0003】このフタロシアニン系顔料にはいずれも種々の結晶型があるが、結晶形の違いによって吸収光の波長領域や量子収率などが異なり、かかる顔料を電荷発生剤として用いた電子写真感光体の感度、電気特性、安定性などに影響を及ぼすことが知られている。近年、画像形成装置の高速化や高画質化、あるいは長期間のメンテ

ナンスフリー化により、感光体の感度、電気特性、安定性などがより一層向上した電子写真感光体が要求されている。そこで、電荷発生剤であるフタロシアニン系顔料の特性を向上させることが求められており、その結晶型について種々の検討がなされている。

【0004】例えば、特開平1-221461号公報には、 $\alpha$ 型チタニルフタロシアニンと無金属フタロシアニンとを含み、かつ

## 【0005】

## 【外2】



【0006】を線源とするX線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角度 ( $2\theta \pm 0.2$  度) が6.9度、9.6度、15.6度、17.6度、21.9度、23.6度、24.7度および28.0度に強い回折ピークを示す $\alpha$ 型チタニルフタロシアニン組成物が開示されている。また、特開平2-272067号公報には、X型無金属フタロシアニンにチタニルフタロシアニンを加えて結晶転移を行ったものであって、上記X線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角度 ( $2\theta \pm 0.2$  度) が7.5度、9.1度、16.7度および17.3度に強い回折ピークを示すX型無金属フタロシアニン組成物が開示されている。

【0007】さらに、特開平3-200790号公報には、上記X線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角度 ( $2\theta \pm 0.2$  度) が9.6度および27.2度に強い回折ピークを示し、かつ9.6度でのピーク強度が27.2度でのピーク強度の60%以上である結晶状態にあるチタニルフタロシアニンが開示されている。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】ところが、本発明者らの検討により、上記各公報のフタロシアニン組成物は、いずれも従来より用いられている無金属フタロシアニンやチタニルフタロシアニンなどに比べて電荷発生剤としての特性が向上しているものの、感光体の感度や、帯電性、残留電位、暗減衰などの電気特性、あるいは感光体の安定性などの点でさらに改良の余地があることが明らかとなった。

【0009】例えば前記特開平3-200790号公報等に開示されたチタニルフタロシアニンは、電荷の発生効率を示す量子収率 $\eta$ が高いものの、前述の赤外ないし近赤外領域に波長 (例えば、780nm) を有する光に対する吸光係数が小さい。このため、かかるチタニルフタロシアニンを単独で電荷発生剤として用いた感光体は高い感度が得られない傾向がある。また、感光体の感度を有効なレベルまで上昇させるには、感光層中における前記チタニルフタロシアニンの量を多めに設定しなければならず、この結果、画像形成を繰り返した際の感光体の安定性が低下するおそれがある。このような感度の低下や安定性の低下の問題は、特に単層型感光体において

顕著に現れる。

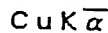
【0010】一方、無金属フタロシアニンは、前述の波長領域における吸光係数が大きいものの、量子収率 $\eta$ が低い。このため、無金属フタロシアニンを単独で電荷発生剤として用いた感光体も、高い感度が得られない傾向がある。本発明の目的は、感度、電気特性および安定性が向上した新規な電子写真感光体を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の電子写真感光体は、感光層中に電荷輸送剤と電荷発生剤とを含む単層型の感光体であって、前記電荷発生剤が、

【0012】

【外3】



【0013】(波長1.541Å)を線源とするX線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角度( $2\theta \pm 0.2$ 度)が7.5度、9.1度、16.7度、17.4度、22.3度および28.6度に回折ピークを示す無金属フタロシアニンと、ブラッグ角度( $2\theta \pm 0.2$ 度)が9.5度、14.2度、24.0度および27.2度に回折ピークを示すチタニルフタロシアニンとの混合物からなり、電荷発生剤の総量中における前記チタニルフタロシアニンの含有割合が50重量%よりも多いことを特徴とする。

【0014】上記構成によれば、赤外ないし近赤外領域に波長を有する半導体レーザー光や赤外線LED光などの光に対して高い吸光度を示し、かつ高い量子収率を示すことができる。従って、前述の課題を解決し、高感度で、電気特性および安定性に優れた電子写真感光体を得ることができる。本発明の電子写真感光体において、電荷輸送剤としては、正孔輸送剤または電子輸送剤のいずれかが用いられる。また、正孔輸送剤と電子輸送剤とを併用して用いてもよい。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明に用いられる無金属フタロシアニンは、銅の特性X線

【0016】

【外4】



【0017】(波長1.541Å)を線源とするX線回折スペクトルにおいて、図1に示すように、ブラッグ角度( $2\theta \pm 0.2$ 度)が7.5度、9.1度、16.7度、17.4度、22.3度および28.6度に強い回折ピークを示す結晶構造を有しており、さらに詳しくは、ブラッグ角度( $2\theta \pm 0.2$ 度)が7.5度、9.1度、16.7度、17.4度、22.3度、23.9度、27.2度および28.6度に回折ピークを示す結晶構造を有している。

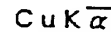
【0018】上記本発明における無金属フタロシアニン

は従来公知の方法で得られる。例えば、 $\alpha$ -フタロジニトリルとビベリジンとを、強塩基触媒の存在下、アルコール系溶媒中にて、通常、160~230℃で8~13時間程度攪拌して反応させる。次いで、得られた赤紫色の反応生成物を、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等のエーテル類、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ピリジン等の電子供与性の溶剤で洗浄処理し、乾燥させることによって得られる。

【0019】本発明に用いられるチタニルフタロシアニンは、銅の特性X線

【0020】

【外5】



【0021】(波長1.541Å)を線源とするX線回折スペクトルにおいて、図2に示すように、ブラッグ角度( $2\theta \pm 0.2$ 度)が9.5度、14.2度、24.0度および27.2度に強い回折ピークを示す結晶構造を有しており、さらに詳しくは、ブラッグ角度( $2\theta \pm 0.2$ 度)が7.3度、9.5度、11.5度、14.2度、17.9度、24.0度および27.2度に回折ピークを示す結晶構造を有している。

【0022】上記本発明におけるチタニルフタロシアニンも従来公知の方法で得られる。例えば、特開平3-200790号公報の記載のように、四塩化チタンと $\alpha$ -フタロジニトリルとを、 $\alpha$ -クロロナフタレン、キノリン等の溶媒中にて、通常、160~260℃で2~7時間程度反応させる。次いで、反応生成物を加水分解し、硫酸に溶解させた後、水中で析出させて非晶質のチタニルフタロシアニンを得る。さらに、テトラヒドロフラン、ジクロロエタン等の有機溶媒にて処理することによって得られる。

【0023】本発明の電子写真感光体における電荷発生剤は、前述のように、上記無金属フタロシアニンとチタニルフタロシアニンとの混合物であって、電荷発生剤の総量中における上記チタニルフタロシアニンの含有割合が50重量%より多く、好ましくは50~99.5重量%、より好ましくは70~99重量%であるのが適当である。なお、本発明において無金属フタロシアニンとチタニルフタロシアニンとの混合物とは、両フタロシアニンを単純に混合したものを意味する。

【0024】チタニルフタロシアニンの含有割合が前記範囲を下回るときは、量子収率を高める効果が不十分となり、電子写真感光体の感度、電気特性、安定性等を向上させることができない。一方、チタニルフタロシアニンの含有割合が前記範囲を超えるときは、赤外ないし近赤外領域に波長を有する光に対する吸光係数を大きくする効果が不十分となり、前述と同様に、感光体の感度、

電気特性、安定性等を向上させることができない。

【0025】上記無金属フタロシアニンとチタニルフタロシアニンとの混合物は、前記両フタロシアニンをボールミル、ペイントシェーカー、サンドミル、超音波分散、ミキサー、アトライター等の従来公知の種々の手段によって混合攪拌したものである。また、両フタロシアニンは、電子写真感光体を構成する結着樹脂等の成分とともに混合攪拌してもよい。

【0026】上記両フタロシアニンが均等に混合攪拌されるためには、フタロシアニンの粒径が小さいのが好ましい。通常、上記両フタロシアニンの平均粒径は10～1000nm、好ましくは20～300nmである。平均粒径が前記範囲内にあるフタロシアニンを、前述した手段にて、通常1分～72時間程度攪拌混合することにより、均一に混合された本発明の無金属フタロシアニンおよびチタニルフタロシアニンの混合物が得られる。

【0027】本発明の電子写真感光体は、上記無金属フタロシアニンおよび上記チタニルフタロシアニンとの混合物を、電荷発生剤として感光層中に含むことから、前述のように、高い量子収率と大きな吸光係数とを兼ね備えた感光体を得ることができる。その理由としては、以下のように推察される。無金属フタロシアニンとチタニルフタロシアニンとの混合系においては、主に、吸光係数の大きい無金属フタロシアニンが光を吸収して励起状態となる。こうして励起状態となった無金属フタロシアニンは、チタニルフタロシアニンへエネルギーを移動するが、このチタニルフタロシアニンの量子収率が高いことから、無金属フタロシアニンから得たエネルギーを効率よく電荷の発生に転換することができるものと考えられる。

【0028】本発明の電子写真感光体は、導電性基体上に、上記本発明における無金属フタロシアニンおよびチタニルフタロシアニンの混合物からなる電荷発生剤を含む単層型の感光層を設けたものである。この感光体は積層型にも適用可能であるが、前記電荷発生剤の使用による効果は単層型の感光層において顕著に現れる。本発明の電子写真感光体に用いられる電荷輸送剤としては、前述のように、正孔輸送剤および電子輸送剤のうちのいずれか一方を用いたり、あるいは正孔輸送剤と電子輸送剤とを併用して用いられる。とりわけ、正孔輸送剤および電子輸送剤を併用した場合は、感光体の感度、電気特性、安定度などがより優れるために好ましい。

【0029】電荷輸送剤は、いずれも電荷発生剤とのマッチングがよく、電荷発生剤で発生した電子または正孔を効率よく輸送できるものが望ましい。なお、上記両輸送剤を併用した感光体は正帯電型および負帯電型のいずれにも対応できるものの、両輸送剤が電荷移動錯体を形成して電荷輸送を阻害し、感光体の感度を低下させるおそれがある。このような場合、電荷輸送剤に高い置換基を導入するなどして電荷移動錯体の形成を防止する配

10

20

30

40

50

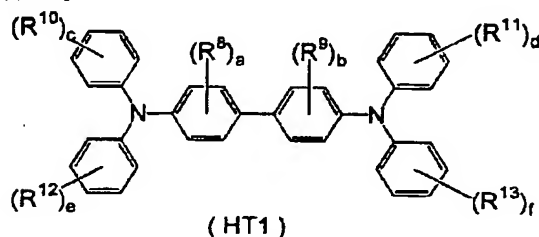
慮が必要である。

【0030】以下、正孔輸送剤および電子輸送剤の具体例を示す。

<正孔輸送剤>本発明に使用可能な正孔輸送剤としては、例えば下記の一般式(HT1)～(HT13)で表される化合物があげられる。

【0031】

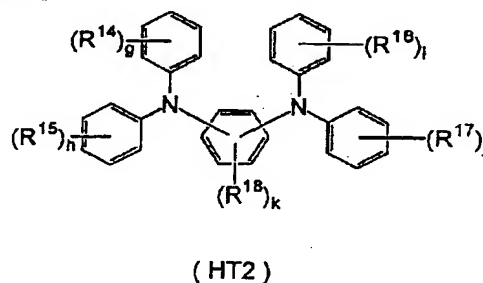
【化1】



【0032】(式中、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ および $R^{13}$ は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基または置換基を有してもよいアリール基を示す。aおよびbは同一または異なって、1～4の整数を示し、c、d、eおよびfは同一または異なって、1～5の整数を示す。なお、a、b、c、d、eまたはfが2以上のとき、各 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ および $R^{13}$ は異なってもよい。)

【0033】

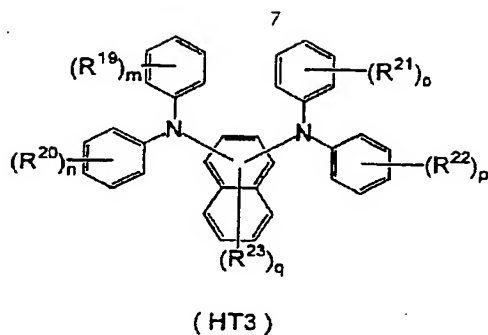
【化2】



【0034】(式中、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ および $R^{18}$ は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基または置換基を有してもよいアリール基を示す。g、h、iおよびjは同一または異なって1～5の整数を示し、kは1～4の整数を示す。なお、g、h、i、jまたはkが2以上のとき、各 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ および $R^{18}$ は異なってもよい。)

【0035】

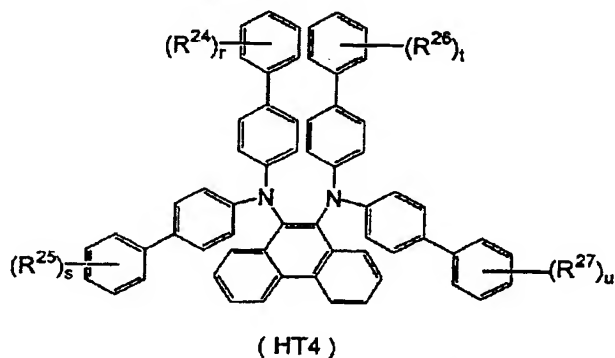
【化3】



【0036】(式中、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ および $R^{22}$ は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、置換基を\*

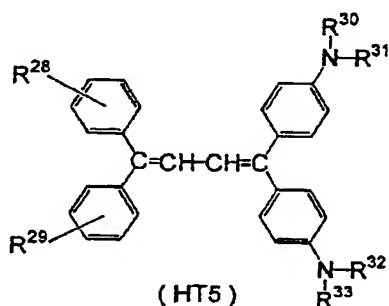
8  
\*有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基または置換基を有してもよいアリール基を示す。 $R^{23}$ は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基または置換基を有してもよいアリール基を示す。 $m$ 、 $n$ 、 $o$ および $p$ は同一または異なって、1~5の整数を示す。 $q$ は1~6の整数を示す。なお、 $m$ 、 $n$ 、 $o$ 、 $p$ または $q$ が2以上のとき、各 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ および $R^{23}$ は異なってもよい。)

10 【0037】  
【化4】



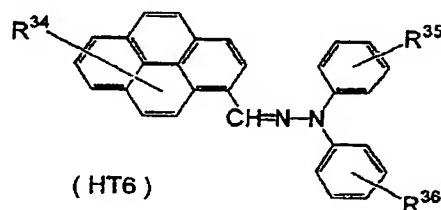
【0038】(式中、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ および $R^{27}$ は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基または置換基を有してもよいアリール基を示す。 $r$ 、 $s$ 、 $t$ および $u$ は同一または異なって、1~5の整数を示す。なお、 $r$ 、 $s$ 、 $t$ または $u$ が2以上のとき、各 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ および $R^{27}$ は異なってもよい。)

【0039】  
【化5】



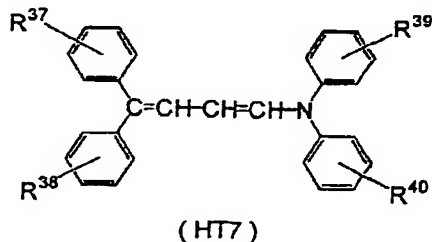
【0040】(式中、 $R^{28}$ および $R^{29}$ は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を示す。 $R^{30}$ 、 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ および $R^{33}$ は同一または異なって、水素原子、アルキル基またはアリール基を示す。)

【0041】  
【化6】



30 【0042】(式中、 $R^{34}$ 、 $R^{35}$ および $R^{36}$ は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を示す。)

【0043】  
【化7】

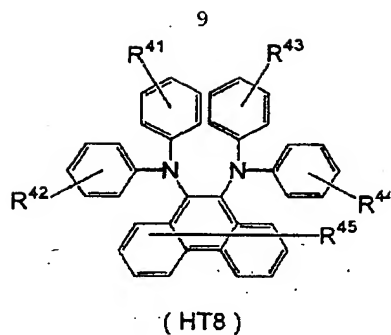


40 【0044】(式中、 $R^{37}$ 、 $R^{38}$ 、 $R^{39}$ および $R^{40}$ は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を示す。)

【0045】  
【化8】

(6)

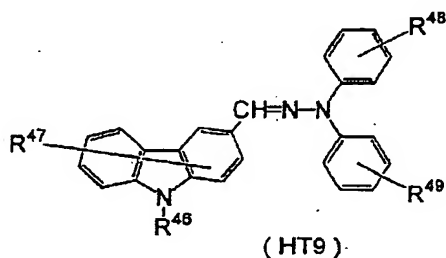
特開平9-73182



【0046】(式中、 $R^{41}$ 、 $R^{42}$ 、 $R^{43}$ 、 $R^{44}$ および $R^{45}$ は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を示す。)

【0047】

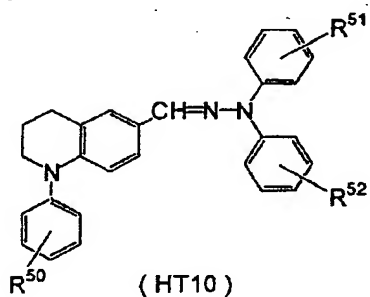
【化9】



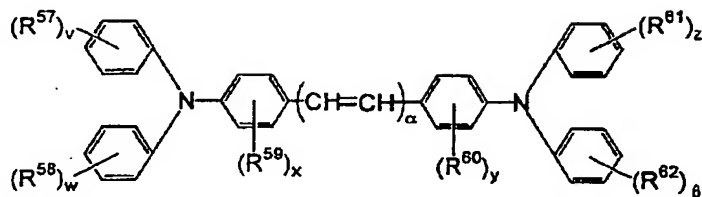
【0048】(式中、 $R^{48}$ は水素原子またはアルキル基を示し、 $R^{47}$ 、 $R^{48}$ および $R^{49}$ は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を示す。)

【0049】

【化10】



30



(HT12)

【0054】(式中、 $R^{57}$ 、 $R^{58}$ 、 $R^{59}$ 、 $R^{60}$ 、 $R^{61}$ および $R^{62}$ は同一または異なって、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキ

50

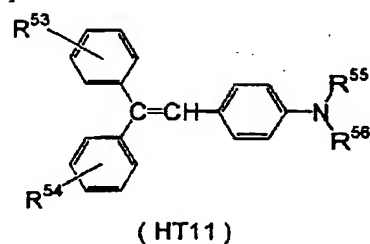
シ基または置換基を有してもよいアリール基を示す。 $\alpha$ は1~10の整数を示し、 $v$ 、 $w$ 、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ および $\beta$ は同一または異なって1または2である。なお、 $v$ 、

10

\*【0050】(式中、 $R^{50}$ 、 $R^{51}$ および $R^{52}$ は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を示す。)

【0051】

【化11】



【0052】(式中、 $R^{53}$ および $R^{54}$ は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基または置換基を有してもよいアルコキシ基を示す。 $R^{55}$ および $R^{56}$ は同一または異なって、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基または置換基を有してもよいアリール基を示す。)

【0053】

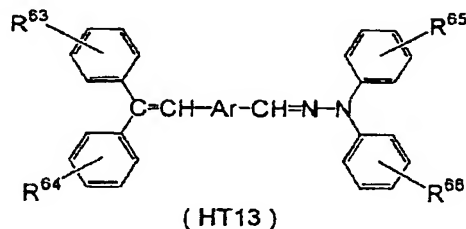
【化12】

11

w, x, y, z または  $\beta$  が 2 のとき、各  $R^{57}$ 、 $R^{58}$ 、 $R^{59}$ 、 $R^{60}$ 、 $R^{61}$  および  $R^{62}$  は異なってもよい。）

【0055】

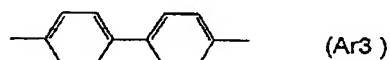
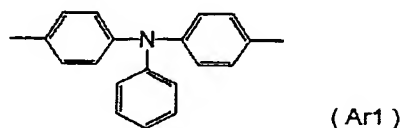
【化13】



【0056】(式中、 $R^{63}$ 、 $R^{64}$ 、 $R^{65}$  および  $R^{66}$  は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を示し、Ar は

【0057】

【化14】



【0058】で表される基 (Ar1)、(Ar2) または (Ar3) を示す。）

上記例示の正孔輸送剤において、アルキル基としては、例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル等の炭素数が1~6の基があげられる。アルコキシ基としては、例えばメトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ、イソブトキシ、s-ブトキシ、t-ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ等の炭素数が1~6の基があげられる。アリール基としては、例えばフェニル、トリル、キシリル、ピフェニル、o-テルフェニル、ナフチル、アントリル、フェナントリル等の基があげられる。ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素があげられる。上記基に置換してもよい置換基としては、例えばハロゲン原子、アミノ基、水酸基、エステル化されていてもよいカルボキシル基、シアノ基、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、アリール基を有することのある炭素数2~6のアルケニル基等が挙げられる。また、前記置換基の置換位置については特に限定されない。

50

12

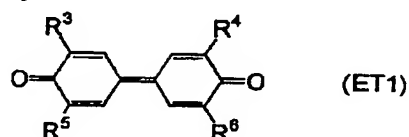
【0059】また、本発明においては、上記例示のほかに従来公知の正孔輸送物質、すなわち、例えば2,5-ジ(4-メチルアミノフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール等のオキサジアゾール系化合物、9-(4-ジエチルアミノスチリル)アントラセン等のスチリル系化合物、ポリビニルカルバゾール等のカルバゾール系化合物、有機ポリシラン化合物、1-フェニル-3-(p-ジメチルアミノフェニル)ピラゾリン等のピラゾリン系化合物、ヒドラゾン系化合物、トリフェニルアミン系化合物、インドール系化合物、オキサゾール系化合物、イソオキサゾール系化合物、チアゾール系化合物、チアジアゾール系化合物、イミダゾール系化合物、ピラゾール系化合物、トリアゾール系化合物等の含窒素環式化合物、縮合多環式化合物等を用いることができる。

【0060】上記例示の正孔輸送剤の中でも、とりわけ、一般式(HT1)で表されるベンジジン誘導体、一般式(HT2)で表されるフェニレンジアミン誘導体、一般式(HT11)ジフェニレンジアミン誘導体および一般式(HT12)で表されるスチルベン誘導体は、無金属フタロシアニンおよびチタニルフタロシアニンとのマッチングがよく、かつ正孔輸送能に優れていることから、本発明における正孔輸送剤として好適に使用される。

<電子輸送剤>本発明に使用可能な電子輸送剤としては、例えば下記の一般式(ET1)~(ET14)で表される化合物があげられる。

【0061】

【化15】

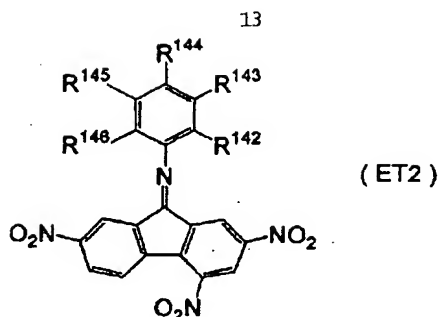


【0062】(式中、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  および  $R^6$  は同一または異なって、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアラールキル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基または置換基を有してもよいアミノ基を示す。但し、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  および  $R^6$  のうち2つは同一の基とする。)

【0063】

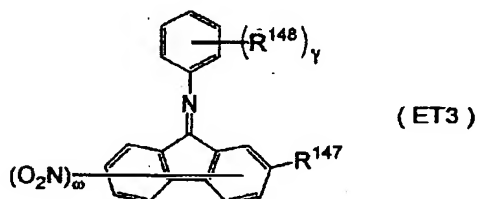
【化16】





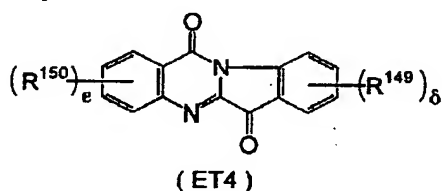
【0064】(式中、 $R^{142}$ 、 $R^{143}$ 、 $R^{144}$ 、 $R^{145}$  および  $R^{146}$  は同一または異なって、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよいフェノキシ基またはハロゲン原子を示す。)

【0065】  
【化17】



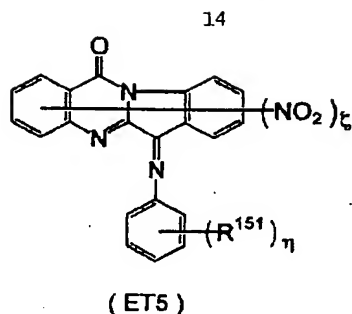
【0066】(式中、 $R^{147}$  はアルキル基、 $R^{148}$  は置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアラルキル基またはハロゲン原子を示す。 $\omega$  は0~4の整数を示し、 $\gamma$  は0~5の整数を示す。なお、 $\gamma$  が2以上のとき、各  $R^{148}$  は互いに異なっている。)

【0067】  
【化18】



【0068】(式中、 $R^{149}$  および  $R^{150}$  は同一または異なって、アルキル基を示す。 $\delta$  は1~4の整数を示し、 $\varepsilon$  は0~4の整数を示す。なお、 $\delta$  および  $\varepsilon$  が2以上のとき、各  $R^{149}$  および  $R^{150}$  は異なっている。)

【0069】  
【化19】

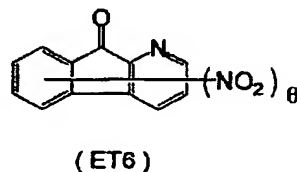


10

【0070】(式中、 $R^{151}$  はアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基またはハロゲン原子を示す。 $\xi$  は0~4、 $\eta$  は0~5の整数である。なお、 $\eta$  が2以上のとき、各  $R^{151}$  は異なっている。)

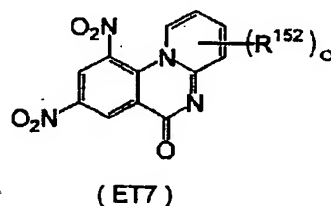
【0071】  
【化20】

20



【0072】(式中、 $\theta$  は1~2の整数である。)  
【0073】  
【化21】

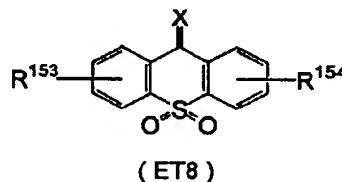
30



【0074】(式中、 $R^{152}$  はアルキル基を示し、 $\sigma$  は1~4の整数である。なお、 $\sigma$  が2以上のとき、各  $R^{152}$  は異なっている。)

【0075】  
【化22】

40

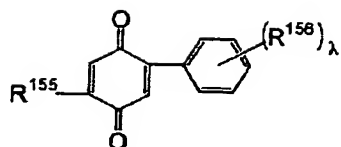


【0076】(式中、 $R^{153}$  および  $R^{154}$  は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アラルキルオキシカルボニル基、アルコキシ基、水酸基、ニトロ基またはシアノ基を示す。Xは基：O、N-CNまたはC(CN)<sub>2</sub>を示す。)

50 【0077】

【化23】

15

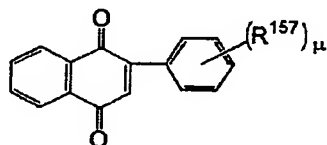


(ET9)

【0078】(式中、 $R^{155}$  は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基または置換基を有することのあるフェニル基を示し、 $R^{156}$  は水素原子、ハロゲン原子、置換基を有することのあるアルキル基、置換基を有することのあるフェニル基、アルコキシカルボニル基、N-アルキルカルバモイル基、シアノ基またはニトロ基を示す。 $\lambda$  は1~3の整数である。なお、 $\lambda$  が2以上のとき、各 $R^{156}$  は互いに異なっている。) (10)

【0079】

【化24】

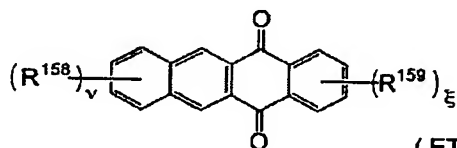


(ET10)

【0080】(式中、 $R^{157}$  は水素原子、置換基を有することのあるアルキル基、置換基を有することのあるフェニル基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、N-アルキルカルバモイル基、シアノ基またはニトロ基を示す。 $\mu$  は1~3の整数である。なお、 $\mu$  が2以上のとき、各 $R^{157}$  は互いに異なっている。) (10)

【0081】

【化25】



(ET11)

【0082】(式中、 $R^{158}$  および $R^{159}$  は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有することのあるアルキル基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシカルボニル基を示す。 $\nu$  および $\xi$  は1~3の整数である。なお、 $\nu$  または $\xi$  が2以上のとき、各 $R^{158}$  および $R^{159}$  は互いに異なっている。) (10)

【0083】

【化26】



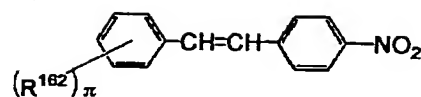
(ET12)

【0084】(式中、 $R^{160}$  および $R^{161}$  は同一または異なって、フェニル基、多環芳香族基または複素環式基を示し、これらの基は置換基を有していてもよい。) (10)

【0085】

【化27】

16

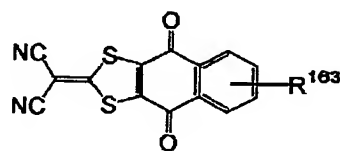


(ET13)

【0086】(式中、 $R^{162}$  はアミノ基、ジアルキルアミノ基、アルコキシ基、アルキル基またはフェニル基を示し、 $\pi$  は1~2の整数である。なお、 $\pi$  が2のとき、各 $R^{162}$  は互いに異なっている。) (10)

【0087】

【化28】



(ET14)

【0088】(式中、 $R^{163}$  は水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基またはアラルキル基を示す。)などがあげられ、さらにマロニトリル、チオピラン系化合物、テトラシアノエチレン、2, 4, 8-トリニトロチオキサントン、ジニトロベンゼン、ジニトロアントラセン、ジニトロアクリジン、ニトロアントラキノン、ジニトロアントラキノン、無水コハク酸、無水マレイン酸、ジブロモ無水マレイン酸等があげられる。 (10)

【0089】上記例示の電子輸送剤において、アルキル基、アルコキシ基、アリール基およびハロゲン原子としては、前述と同様な基があげられる。アラルキル基としては、例えばベンジル、 $\alpha$ -フェネチル、 $\beta$ -フェネチル、ベンズヒドリル、スチリル、シンナミル、トリチル等のアルキル部分の炭素数が1~6の基があげられる。ハロゲン化アルキル基としては、例えばクロロメチル基、ブロモメチル基、フルオロメチル基、ヨードメチル基、2-クロロエチル基、1-フルオロエチル基、3-クロロプロピル基、2-ブロモプロピル基、1-クロロプロピル基、2-クロロ-1-メチルエチル基、1-ブロモ-1-メチルエチル基、4-ヨードブチル基、3-フルオロブチル基、3-クロロ-2-メチルプロピル基、2-ヨード-2-メチルプロピル基、1-フルオロ-2-メチルプロピル基、2-クロロ-1, 1-ジメチルエチル基、2-ブロモ-1, 1-ジメチルエチル基、5-ブロモペンチル基、4-クロロヘキシル基などのアルキル基部分が炭素数1~6のハロゲン化アルキル基があげられる。シクロアルキル基としては、例えばシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル等の炭素数3~8の基があげられる。 (10)

【0090】多環芳香族基としては、例えばナフチル基、フェナントリル基、アントリル基などがあげられる。複素環式基としては、例えばチエニル基、ピロリル基、ピロリジニル基、オキサゾリル基、イソオキサゾリル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、イミダゾリル基、2H-イミダゾリル基、ピラゾリル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基、ピラニル基、ビリジル基、ビペリジル基、ビペリジノ基、3-モルホリニル基、モルホリノ基、チアゾリル基などがあげられる。また、芳香族環と縮合した複素環式基であってもよい。

【0091】上記基に置換してもよい置換基としては、例えばハロゲン原子、アミノ基、水酸基、エステル化されてもよいカルボキシ基、シアノ基、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、アリール基を有することのある炭素数2~6のアルケニル基等が挙げられる。上記例示の電子輸送剤の中でも、とりわけ、一般式(ET1)で表されるジフェノキノン誘導体、一般式(ET2)で表される2, 4, 7-トリニトロフルオレノンイミン誘導体または一般式(ET3)で表される2-アルキル化ニトロフルオレノンイミン誘導体は、無金属フタロシアニンおよびチタニルフタロシアニンとのマッチングがよく、かつ電子輸送能に優れていることから、本発明における電子輸送剤として好適に使用される。

【0092】次に、本発明の電子写真感光体の製造方法について説明する。本発明の電子写真感光体は、前述したように、導電性基体上に、上記本発明における無金属フタロシアニンおよびチタニルフタロシアニンの混合物からなる電荷発生剤を含む単層型の感光層を設けたものである。この感光層は、前記電荷発生剤のほか、電荷輸送剤と結着樹脂とを適当な溶剤に溶解または分散させ、得られた塗布液を塗布等の手段によって導電性基体上に塗布し、乾燥させればよい。かかる単層型の感光層は、層構成が簡単で生産性に優れている。

【0093】上記本発明の感光体において、電荷発生剤は、結着樹脂100重量部に対して0.1~50重量部、好ましくは0.5~30重量部の割合で配合される。電荷輸送剤として電子輸送剤を用いる場合、電子輸送剤の配合量は、結着樹脂100重量部に対して5~100重量部、好ましくは10~80重量部の割合である。一方、電荷輸送剤として正孔輸送剤を用いる場合、正孔輸送剤の配合量は、結着樹脂100重量部に対して5~500重量部、好ましくは25~200重量部の割合である。さらに、正孔輸送剤と電子輸送剤とを併用する場合、両輸送剤の総量は、結着樹脂100重量部に対して20~500重量部、好ましくは30~200重量部であるのが適当である。また、感光層の厚さは5~100μm、好ましくは10~50μmである。

【0094】上記感光体においては、導電性基体と感光層との間に、感光体の特性を阻害しない範囲でバリア層が形成されていてもよい。また、感光体の表面には、保

護層が形成されていてもよい。さらに、上記感光層には、電子写真特性に悪影響を与えない範囲で、それ自体公知の種々の添加剤、例えば酸化防止剤、ラジカル捕捉剤、一重項クエンチャー、紫外線吸収剤等の劣化防止剤、軟化剤、可塑剤、表面改質剤、増量剤、増粘剤、分散安定剤、ワックス、アクセプター、ドナー等を配合することができる。また、感光層の感度を向上させるために、例えばテルフェニル、ハロナフトキノン類、アセナフチレン等の公知の増感剤を電荷発生剤と併用してもよい。

10

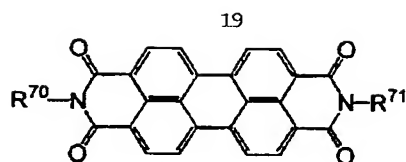
【0095】結着樹脂としては、例えばスチレン系重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、アクリル系重合体、スチレン-アクリル系共重合体、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、塩素化ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリエステル、アルキッド樹脂、ポリアミド、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホン、ジアリルフタレート樹脂、ケトン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリエーテル樹脂等の熱可塑性樹脂や、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂その他架橋性の熱硬化性樹脂、エポキシ-アクリレート、ウレタン-アクリレート等の光硬化性樹脂等があげられる。これら結着樹脂は単独で使用できるほか、2種以上を併用することもできる。

【0096】感光層には、上記各成分の他に、例えば増感剤、フルオレン系化合物、紫外線吸収剤、可塑剤、界面滑性剤、レベリング剤等の種々の添加剤を添加することもできる。また感光体の感度を向上させるために、例えばテルフェニル、ハロナフトキノン類、アセナフチレン等の増感剤を電荷発生剤と併用してもよい。また、感光体の感度領域を調整するために、前述した本発明における無金属フタロシアニンとチタニルフタロシアニンとの混合物を用いることによる本発明の効果を妨げない範囲で、かつ電子写真特性に悪影響を与えない範囲で他の電荷発生剤を併用してもよい。他の電荷発生剤としては、特に限定されないが、例えばセレン、セレン-テルル、セレン-ヒ素、硫化カドミウム、α-シリコン等の無機光導電材料の粉末、あるいは下記一般式(CG1)~(CG10)で表される化合物、さらにアンサンズロン系顔料、トリフェニルメタン系顔料、スレン系顔料、トルイジン系顔料、ピラゾリン系顔料、キナクリドン系顔料等があげられる。

(CG1) ベリレン顔料

【0097】

【化29】



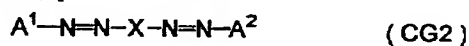
(CG1)

【0098】(式中、 $R^{70}$ および $R^{71}$ は同一または異なって、炭素数が18以下の置換または未置換のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルカノイル基またはアラルキル基を示す。)

(CG2) ビスアゾ顔料

【0099】

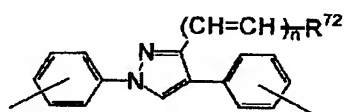
【化30】



【0100】(式中、 $A^1$  および  $A^2$  は同一または異なってカップラー残基を示し、Xは

【0101】

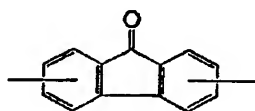
【化31】



【0102】(式中、 $R^{72}$ は水素原子、アルキル基、アリール基または複素環式基を示し、アルキル基、アリール基または複素環式基は置換基を有していてもよい。nは0または1を示す。)

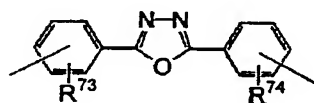
【0103】

【化32】



【0104】

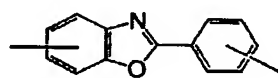
【化33】



【0105】(式中、 $R^{73}$ および $R^{74}$ は同一または異なって、水素原子、炭素数1~5のアルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリール基またはアラルキル基を示す。)

【0106】

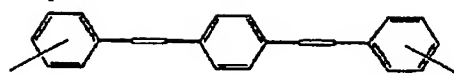
【化34】



【0107】

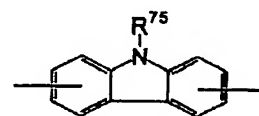
20

【化35】



【0108】

【化36】

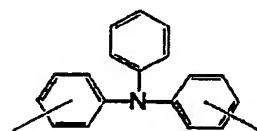


10

【0109】(式中、 $R^{75}$ は水素原子、エチル基、クロロエチル基またはヒドロキシエチル基を示す。)

【0110】

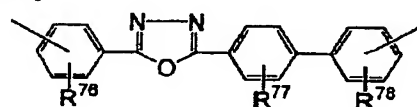
【化37】



20 【0111】または

【0112】

【化38】



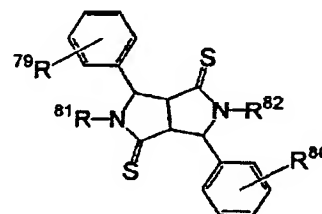
【0113】(式中、 $R^{76}$ 、 $R^{77}$ および $R^{78}$ は同一または異なって、水素原子、炭素数1~5のアルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリール基またはアラルキル基を示す。)である。]

30

(CG3) ジチオケトピロロピロール顔料

【0114】

【化39】



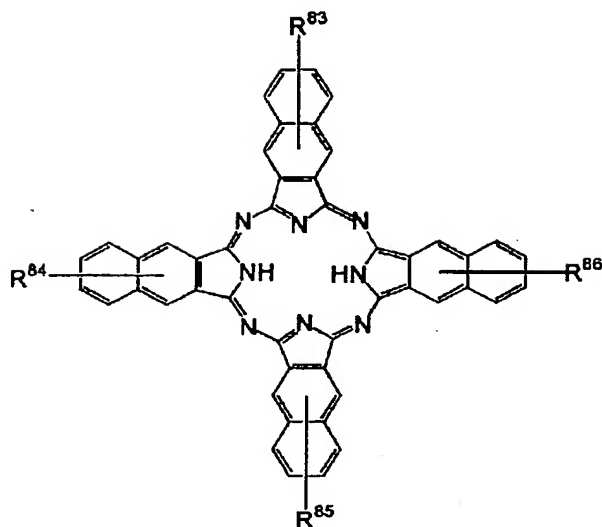
(CG3)

【0115】(式中、 $R^{79}$ および $R^{80}$ は同一または異なって、水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を示し、 $R^{81}$ および $R^{82}$ は同一または異なって、水素原子、アルキル基またはアリール基を示す。)

(CG4) 無金属ナフトロシアン顔料

【0116】

【化40】



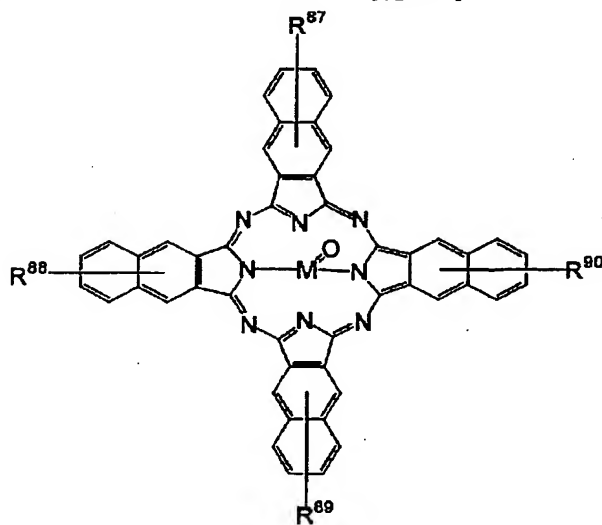
(CG4)

【0117】(式中、 $R^{83}$ 、 $R^{84}$ 、 $R^{85}$ および $R^{86}$ は同一または異なって、水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を示す。)

\*

【0118】

【化41】



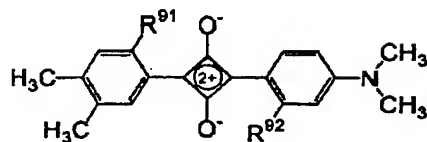
(CG5)

【0119】(式中、 $R^{87}$ 、 $R^{88}$ 、 $R^{89}$ および $R^{90}$ は同一または異なって、水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を示し、MはTiまたはVを示す。)

(CG6) スクアライン顔料

【0120】

【化42】

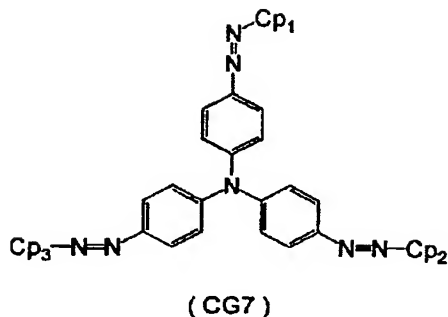


(CG6)

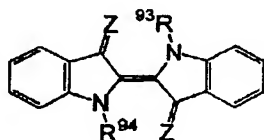
【0121】(式中、 $R^{91}$ および $R^{92}$ は同一または異なって、水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはハロ

23

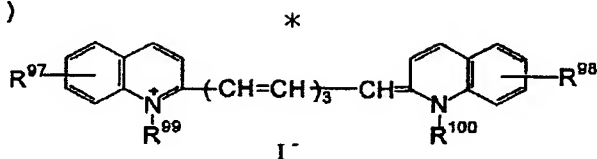
ゲン原子を示す。)  
 (CG7) トリスアゾ顔料  
 【0122】  
 【化43】



【0123】(式中、 $Cp_1$ 、 $Cp_2$  および  $Cp_3$  は同一または異なって、カップラー残基を示す。)  
 (CG8) インジゴ顔料  
 【0124】  
 【化44】



(CG8)



(CG10)

【0129】(式中、 $R^{97}$  および  $R^{98}$  は同一または異なって、水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を示し、 $R^{99}$  および  $R^{100}$  は同一または異なって、水素原子、アルキル基またはアリール基を示す。)  
 上記例示の電荷発生剤において、アルキル基としては、前述と同様な基があげられる。炭素数1～5のアルキル基は、前述の炭素数1～6のアルキル基からヘキシルを除いたものである。炭素数18以下の置換または未置換のアルキル基は、前述した炭素数1～6のアルキル基に加えて、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、トリデシル、ペンタデシル、オクタデシルなどを含む基である。アルカノイル基としては、例えばホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ペンタノイル

(13)

特開平9-73182

24

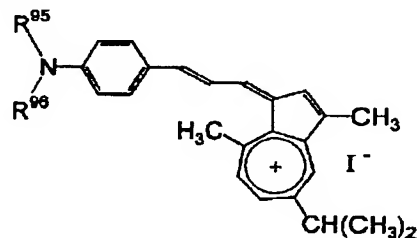
\*【0125】(式中、 $R^{93}$  および  $R^{94}$  は同一または異なって、水素原子、アルキル基またはアリール基を示し、 $Z$  は酸素原子または硫黄原子を示す。)

(CG9) アズレニウム顔料

【0126】

【化45】

10



(CG9)

【0127】(式中、 $R^{93}$  および  $R^{94}$  は同一または異なって、水素原子、アルキル基またはアリール基を示す。)

(CG10) シアニン顔料

【0128】

【化46】

20

基、ヘキサノイル基等があげられる。アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、シクロアルキル基および複素環式基としては前述と同様な基があげられる。上記基に置換してもよい置換基としては、例えばハロゲン原子、アミノ基、水酸基、エステル化されてもよいカルボキシ基、シアノ基、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、アリール基を有することのある炭素数2～6のアルケニル基等が挙げられる。

【0130】 $A^1$ 、 $A^2$  および  $Cp_1$ 、 $Cp_2$ 、 $Cp_3$  で表されるカップラー残基としては、例えば下記一般式(21)～(29)に示す基が挙げられる。

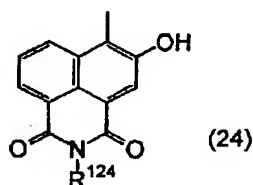
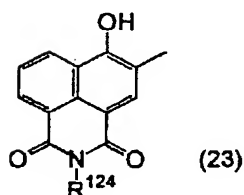
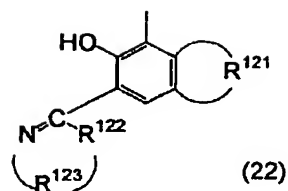
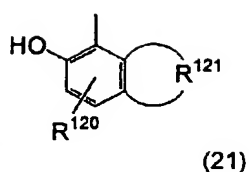
【0131】

【化47】

25

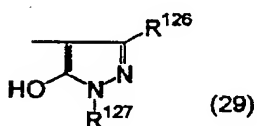
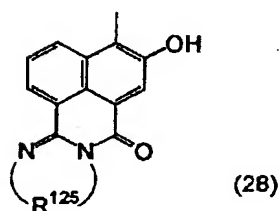
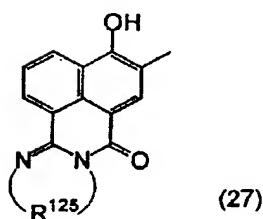
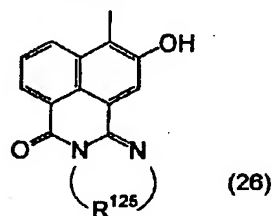
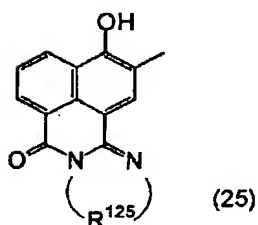
(14)

26



【0132】

\* \* 【化48】



【0133】各式中、 $R^{120}$  は、カルバモイル基、スルファモイル基、アロファノイル基、オキサモイル基、アントラニロイル基、カルバゾイル基、グリシル基、ヒダントイル基、フタルアモイル基またはスクシニアモイル基を示す。これらの基は、ハロゲン原子、置換基を有してもよいフェニル基、置換基を有してもよいナフチル基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アルケニル基、カルボニル基、カルボキシル基等の置換基を有していてもよい。

【0134】 $R^{121}$  は、ベンゼン環と縮合して芳香族環、多環式炭化水素または複素環を形成するのに必要な原子団を示し、これらの環は前記と同様な置換基を有し

てもよい。 $R^{122}$  は、酸素原子、硫黄原子またはイミノ基を示す。 $R^{123}$  は、2価の鎖式炭化水素基または芳香族炭化水素基を示し、これらの基は前記と同様な置換基を有してもよい。

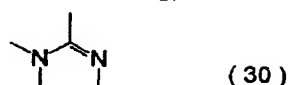
【0135】 $R^{124}$  は、アルキル基、アラルキル基、アリール基または複素環基を表し、これらの基は前記と同様な置換基を有してもよい。 $R^{125}$  は、2価の鎖式炭化水素基、芳香族炭化水素基または上記一般式(25)~(28)中の、下記式：

【0136】

【化49】

50

27



(30)



(31)

【0137】で表される部分とともに複素環を形成するのに必要な原子団を表し、これらの環は前記と同様な置換基を有してもよい。 $R^{126}$  は、水素原子、アルキル基、アミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、アロファノイル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリール基またはシアノ基を示し、水素原子以外の基は前記と同様な置換基を有していてもよい。

【0138】 $R^{127}$  は、アルキル基またはアリール基を示し、これらの基は前記と同様な置換基を有してもよい。アルケニル基としては、例えばビニル基、アリル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1-メチルアリル基、2-ペンテニル基、2-ヘキセニル基等の炭素数が2~6のアルケニル基があげられる。

【0139】前記 $R^{121}$  において、ベンゼン環と縮合して芳香族環を形成するのに必要な原子団としては、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等のアルキレン基があげられる。上記 $R^{121}$  とベンゼン環との縮合により形成される芳香族環としては、例えばナフタリン環、アントラセン環、フェナントレン環、ピレン環、クリセン環、ナフタセン環等があげられる。

【0140】上記 $R^{121}$  において、ベンゼン環と縮合して多環式炭化水素を形成するのに必要な原子団としては、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等の炭素数1~4のアルキレン基があげられる。前記 $R^{121}$  において、ベンゼン環と縮合して多環式炭化水素を形成するのに必要な原子団としては、例えばカルバゾール環、ベンゾカルバゾール環、ジベンゾフラン環等があげられる。

【0141】また、 $R^{121}$  において、ベンゼン環と縮合して複素環を形成するのに必要な原子団としては、例えばベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基、インドリル基、1H-インドリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、1H-インダドリル基、ベンゾイミダゾリル基、クロメニル基、クロマニル基、イソクロマニル基、キノリニル基、イソキノリニル基、シンノリニル基、フタラジニル基、キナゾニル基、キノキサリニル基、ジベンゾフラニル基、カルバゾリル基、キサントニル基、アクリジニル基、フェナントリジニル基、フェナジニル基、フェノキサジニル基、チアントレニル基等があげられる。

【0142】上記 $R^{121}$  とベンゼン環との縮合により形成される芳香族性複素環基としては、例えばチエニル基、フリル基、ピロリル基、オキサゾリル基、イソオキ

28

サゾリル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基、ビリジリル基、チアゾリル基があげられる。また、さらに他の芳香族環と縮合した複素環基（例えばベンゾフラニル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノリル基など）であってもよい。

【0143】前記 $R^{123}$ 、 $R^{125}$  において、2価の鎖式炭化水素としては、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等があげられ、2価の芳香族炭化水素としては、フェニレン基、ナフチレン基、フェナントリレン基等があげられる。前記 $R^{124}$  において、複素環基としては、ビリジリル基、ピラジリル基、チエニル基、ピラニル基、インドリル基等があげられる。

【0144】前記 $R^{125}$  において、前記式(30)、(31)で表される部分とともに複素環を形成するのに必要な原子団としては、例えばフェニレン基、ナフチレン基、フェナントリレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等があげられる。上記 $R^{125}$  と、前記式(30)、(31)で表される部分とにより形成される芳香族性複素環基としては、例えばベンゾイミダゾール基、ベンゾ[f]ベンゾイミダゾール基、ジベンゾ[e, g]ベンゾイミダゾール基、ベンゾピリミジン基等があげられる。これらの基は前記と同様な置換基を有してもよい。

【0145】前記 $R^{126}$  において、アルコキシカルボニル基としては、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等の基があげられる。他の電荷発生剤は配合量は、本発明における無金属フタロシアニンおよびチタニルフタロシアニンとの混合物100重量部に対して30重量部以下、とりわけ10重量部以下であるのが好ましい。

【0146】上記各層を形成する導電性基体としては、導電性を有する種々の材料を使用することができ、例えば鉄、アルミニウム、銅、スズ、白金、銀、バナジウム、モリブデン、クロム、カドミウム、チタン、ニッケル、パラジウム、インジウム、ステンレス鋼、真鍮等の金属や、上記金属が蒸着またはラミネートされたプラスチック材料、ヨウ化アルミニウム、酸化スズ、酸化インジウム等で被覆されたガラス等があげられる。

【0147】導電性基体の形状は使用する画像形成装置の構造に合わせて、シート状、ドラム状等のいずれであってもよい。基体自体が導電性を有するか、あるいは基体の表面が導電性を有していればよい。また、導電性基体は、使用に際して、十分な機械的強度を有するものが好ましい。感光体を構成する各層を塗布の方法により形成する場合には、前記例示の電荷発生剤、電荷輸送剤、結着樹脂等を、適当な溶剤とともに、公知の方法、例えば、ロールミル、ボールミル、アトライタ、ペイントシェーカーあるいは超音波分散器等を用いて分散混合して



塗布液を調整し、これを公知の手段により塗布、乾燥すればよい。

【0148】塗布液をつくるための溶剤としては、種々の有機溶剤が使用可能で、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール類、*n*-ヘキサン、オクタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸メチル等のエステル類、ジメチルホルムアルデヒド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等があげられる。これらの溶剤は1種又は2種以上を混合して用いることができる。

【0149】さらに、電荷輸送剤や電荷発生剤の分散性、感光層表面の平滑性をよくするため、塗布液には界面活性剤、レベリング剤等を添加してもよい。

【0150】

【実施例】以下、実施例および比較例をあげて本発明を説明する。

#### 電荷発生剤の作製

##### 参考例1（無金属フタロシアニンの作製）

出発原料として $\alpha$ -フタロジニトリルとビベリジンとを用い、公知の方法に従って無金属フタロシアニンを作製した。

【0151】得られた無金属フタロシアニンのX線回折スペクトルを図1に、赤外吸収スペクトルを図2にそれぞれ示す。

##### 参考例2（チタニルフタロシアニンの作製）

出発原料として四塩化チタンとフタロジニトリルとを用い、特開平3-200790号公報に記載の合成例4に従ってチタニルフタロシアニンを作製した。

【0152】得られたチタニルフタロシアニンのX線回折スペクトルを図3に、赤外吸収スペクトルを図4にそれぞれ示す。

#### 単層型感光体の作製1

##### 実施例1、2および比較例1

電荷発生剤2重量部、正孔輸送剤100重量部および結着樹脂であるポリカーボネート100重量部を、テトラヒドロフラン800重量部とともにボールミルにて50時間混合、分散させて、単層型感光層用の塗布液を得た。

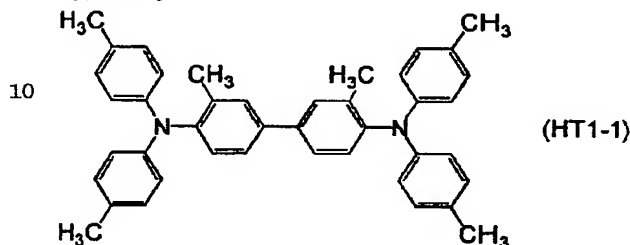
【0153】上記電荷発生剤としては、参考例1で得られた無金属フタロシアニンと参考例2で得られたチタニルフタロシアニンの混合物を用いた。無金属フタロシアニンとチタニルフタロシアニンの混合は、両フタロシアニンをボールミルに加え、24時間攪拌混合することに

よって行った。前記両フタロシアニンの総量におけるチタニルフタロシアニンの含有割合は、下記の表1に示すとおりである。

【0154】正孔輸送剤としては、前記一般式(HT1)のベンジジン誘導体に属する式(HT1-1)：

【0155】

【化50】



【0156】を用いた。次いで、上記塗布液を、導電性基体であるアルミニウム素管上に、ディップコート法にて塗布し、110℃で30分間熱風乾燥して、膜厚25μmの単層型感光層を有する電子写真感光体を作製した。

##### 比較例2

特開平2-272067号公報に記載の実施例1に従い、 $\alpha$ -型無金属フタロシアニン10重量部とX型無金属フタロシアニン1重量部とを攪拌し、結晶型をX型に転移させた後、チタニルフタロシアニン1重量部とテトラヒドロフラン200重量部を加えて、さらに5時間攪拌することにより、X型無金属フタロシアニン組成物を作製した。

【0157】得られたX型無金属フタロシアニン組成物の赤外吸収スペクトルを図5に示す。図5には、チタニルフタロシアニンの吸収に帰属するピーク〔892cm<sup>-1</sup>（矢印1）、970cm<sup>-1</sup>（矢印2）、1070cm<sup>-1</sup>（矢印3）〕が見られるものの、参考例1で得られた無金属フタロシアニンの赤外吸収スペクトル（図2）にはかかるピークが見られない。

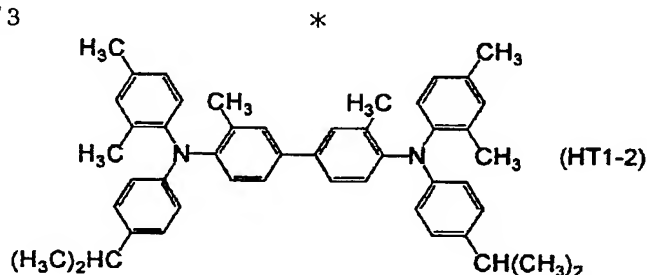
【0158】上記X型無金属フタロシアニン組成物と、特開平2-272067号公報に記載の原料製造例5に従って作製したチタニルフタロシアニンとを混合して、単層型感光体用の電荷発生剤を作製した。この電荷発生剤の総量中、すなわちX型無金属フタロシアニン組成物とチタニルフタロシアニンとの混合物との総量中におけるチタニルフタロシアニンの含有割合は、70重量%であった。なお、X型無金属フタロシアニン組成物とチタニルフタロシアニンの混合は、実施例1と同様にして行った。

【0159】上記電荷発生剤2重量部のほか、正孔輸送剤（上記式(HT1-1)のベンジジン誘導体）100重量部と結着樹脂であるホルマール樹脂（デンカ社製、#200）100重量部とを、テトラヒドロフラン800重量部とともにボールミルにて50時間混練して混合、分散

31

させて、単層型感光層用塗布液を作製した。次いで、上記単層型感光層用塗布液を使用し、実施例1、2および比較例1と同様にして、単層型感光層を有する電子写真感光体を作製した。

実施例3、4および比較例3



【0161】で表される化合物を使用した以外は、実施例1、2および比較例1と同様にして単層型感光層を有する電子写真感光体を作製した。

比較例4

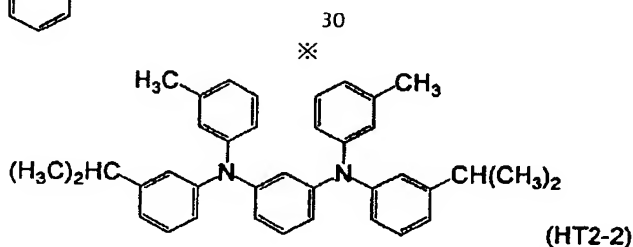
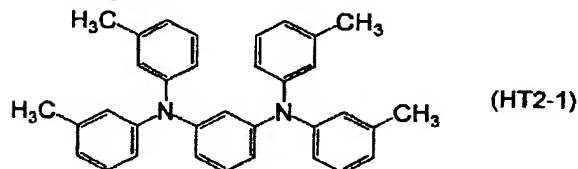
正孔輸送剤として、上記式(HT1-2)のベンジジン誘導体を使用した以外は、比較例2と同様にして単層型感光層を有する電子写真感光体を作製した。

実施例5、6および比較例5

正孔輸送剤として、前記一般式(HT2)のフェニレンジアミン誘導体に属する式(HT2-1)：

【0162】

【化52】



【0166】で表される化合物を使用した以外は、実施例1、2および比較例1と同様にして単層型感光層を有する電子写真感光体を作製した。

比較例8

正孔輸送剤として、上記式(HT2-2)のフェニレンジアミン誘導体を使用した以外は、比較例2と同様にして単層★

32  
※ 正孔輸送剤として、前記一般式(HT1)のベンジジン誘導体に属する式(HT1-2)：

【0160】

【化51】

※【0163】で表される化合物を使用した以外は、実施例1、2および比較例1と同様にして単層型感光層を有する電子写真感光体を作製した。

比較例6

正孔輸送剤として、上記式(HT2-1)のフェニレンジアミン誘導体を使用した以外は、比較例2と同様にして単層型感光層を有する電子写真感光体を作製した。

20

【0164】上記実施例3～6および比較例3、5において、無金属フタロシアニンとチタニルフタロシアニンとの総量におけるチタニルフタロシアニンの含有割合は、下記の表1に示すとおりである。

実施例7、8および比較例7

正孔輸送剤として、前記一般式(HT2)のフェニレンジアミン誘導体に属する式(HT2-2)：

【0165】

【化53】

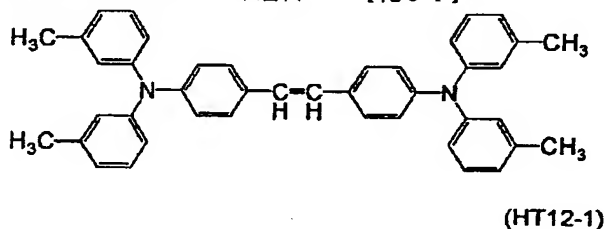
★型感光層を有する電子写真感光体を作製した。

実施例9、10および比較例9

40 正孔輸送剤として、前記一般式(HT12)のジフェニレンジアミン誘導体に属する式(HT12-1)：

【0167】

【化54】



【0168】で表される化合物を使用した以外は、実施例1、2および比較例1と同様にして単層型感光層を有する電子写真感光体を作製した。

比較例10

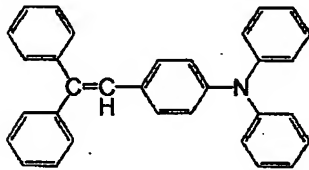
正孔輸送剤として、上記式(HT12-1)のジフェニレンジアミン誘導体を使用した以外は、比較例2と同様にして単層型感光層を有する電子写真感光体を作製した。

実施例11、12および比較例11

正孔輸送剤として、前記一般式(HT11)のスチルベン誘導体に属する式(HT11-1)：

【0169】

【化55】



(HT11-1)

【0170】で表される化合物を使用した以外は、実施例1、2および比較例1と同様にして単層型感光層を有する電子写真感光体を作製した。

比較例12

正孔輸送剤として、上記式(HT11-1)のスチルベン誘導体を使用した以外は、比較例2と同様にして単層型感光層を有する電子写真感光体を作製した。

【0171】上記実施例7～12および比較例7、9、11において、無金属フタロシアニンとチタニルフタロシアニンとの総量におけるチタニルフタロシアニンの含有割合は、下記の表2に示すとおりである。上記実施例1～12および比較例1～12の電子写真感光体について、

以下に記す初期電気特性試験および繰り返し露光後\*

\*の電気特性試験を行い、その特性を評価した。

#### 初期電気特性試験

ジェンテック(GENTEC)社製のドラム感度試験機を用いて、各実施例、比較例の電子写真感光体の表面に印加電圧を加えて、その表面を $+700 \pm 20$  Vに帯電させて、表面電位 $V_s$  (V)を測定した。そして、露光光源であるハロゲンランプの白色光からバンドパスフィルタを用いて取り出した、波長780 nm (半値幅20 nm)、光強度 $10 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ の単色光を感光体の表面に照射(照射時間1.5秒)して、上記表面電位が $1/2$ になるのに要した時間を測定し、半減露光量 $E_{1/2}$  ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )を算出した。また露光開始から0.5秒経過した時点での表面電位を、残留電位 $V_r$  (V)として測定した。

#### 繰り返し露光後の電気特性試験

各実施例、比較例の電子写真感光体を、レーザービームプリンタ(三田工業(株)製の型番TC-650)に使用して、10000回の画像形成を行った後、前出のドラム感度試験機を用いて、上記と同様にして、表面電位 $V_s$  (V)および残留電位 $V_r$  (V)を測定し、それぞれの初期値との差 $\Delta V_s$  (V)および $\Delta V_r$  (V)を求めた。

【0172】なお、上記試験の結果においては、残留電位 $V_r$  (V)が低く、かつ半減露光量 $E_{1/2}$  が小さいほど、繰り返し露光前の感光体の感度が高いことを意味し、また $\Delta V_s$  (V)および $\Delta V_r$  (V)が小さいほど、感光体が安定性にすぐれることを意味している。上記各試験の結果を表1および2に示す。

【0173】

【表1】

	TiOPc の含有割合	正孔 輸送剤	電気特性			繰り返し特性	
			$V_0$	$V_r$	$E_{1/2}$	$\Delta V_0$	$\Delta V_r$
実施例1	70重量%	HT1-1	701	49	1.40	-30	20
実施例2	95重量%	HT1-1	703	73	1.35	-40	16
比較例1	40重量%	HT1-1	705	65	1.71	-50	30
比較例2	*70重量%	HT1-1	710	70	1.77	-80	50
実施例3	70重量%	HT1-2	710	52	1.41	-32	25
実施例4	95重量%	HT1-2	708	42	1.32	-41	24
比較例3	40重量%	HT1-2	692	63	1.70	-45	25
比較例4	*70重量%	HT1-2	699	65	1.70	-80	55
実施例5	70重量%	HT2-1	699	54	1.40	-35	26
実施例6	95重量%	HT2-1	698	43	1.34	-33	20
比較例5	40重量%	HT2-1	709	62	1.66	-45	31
比較例6	*70重量%	HT2-1	706	71	1.71	-80	55

【0174】

【表2】

	TiOPc の含有割合	正孔 輸送剤	電気特性			繰り返し特性	
			V <sub>0</sub>	V <sub>r</sub>	E <sub>1/2</sub>	ΔV <sub>0</sub>	ΔV <sub>r</sub>
実施例7	70重量%	HT2-2	705	55	1.41	-41	19
実施例8	95重量%	HT2-2	701	46	1.36	-40	21
比較例7	40重量%	HT2-2	701	69	1.76	-55	25
比較例8	*70重量%	HT2-2	701	72	1.73	-80	60
実施例9	70重量%	HT12-1	705	40	1.36	-45	22
実施例10	95重量%	HT12-1	703	32	1.21	-47	25
比較例9	40重量%	HT12-1	702	53	1.42	-50	31
比較例10	*70重量%	HT12-1	708	65	1.68	-80	65
実施例11	70重量%	HT11-1	699	42	1.37	-32	21
実施例12	95重量%	HT11-1	712	31	1.20	-31	25
比較例11	40重量%	HT11-1	706	51	1.40	-43	45
比較例12	*70重量%	HT11-1	702	60	1.61	-80	60

【0175】表1および表2中、「TiOPcの含有割合」は、電荷発生剤の総量における（すなわち、こ  
 20 のでは無金属フタロシアニンとチタニルフタロシアニンの  
 の混合物の総量中における）チタニルフタロシアニンの  
 含有割合を示す。また、「TiOPcの含有割合」の欄  
 における「\*」は、比較例2で得られたX型無金属フタ  
 ロシアニン組成物とチタニルフタロシアニンとの混合物  
 の総量中におけるチタニルフタロシアニンの含有割合で  
 あることを示す。

【0176】表1～2から明らかなように、電荷発生剤  
 として、参考例1で得られた無金属フタロシアニンおよ  
 び参考例2で得られたチタニルフタロシアニンの混合物  
 を用いた実施例1～12の感光体は、比較例2で得られ  
 30 たX型無金属フタロシアニン組成物とチタニルフタロシ  
 アニンとの混合物を用いた比較例2、4、6、8、10  
 および12の感光体に比べて電気特性および繰り返し特  
 性に優れている。さらに、電荷発生剤として本発明にお  
 ける無金属フタロシアニンとチタニルフタロシアニンと  
 の混合物を用いた場合であっても、チタニルフタロシ  
 アニンの含有割合が、前述した好適な範囲を下回る比較例  
 1、3、5、7、9および11の感光体は、感光体の感  
 度、電気特性および安定性が不十分である。

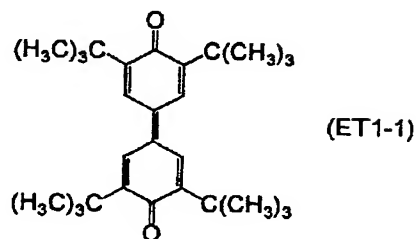
#### 単層型感光体の作製II

実施例13～18

電荷発生剤、正孔輸送剤および結着樹脂（ポリカーボネ  
 ートのほかに、電子輸送剤として、前記一般式(ET1)  
 のジフェノキノン誘導体に属する式(ET1-1)：

【0177】

【化56】



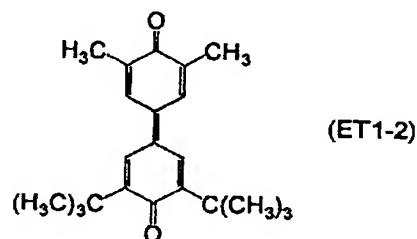
【0178】で表される化合物10重量部を使用した以  
 外は、実施例2、4、6、8、10および12と同様に  
 して単層型感光層を有する電子写真感光体を作製した。  
 なお、上記電荷発生剤（本発明における無金属フタロシ  
 アニンおよびチタニルフタロシアニンの混合物）の総量  
 におけるチタニルフタロシアニンの含有割合は95重量  
 %である。

実施例19～24

電子輸送剤として、前記一般式(ET1)のジフェノキノン  
 誘導体に属する式(ET1-2)：

【0179】

【化57】



【0180】で表される化合物30重量部を使用した以  
 外は、実施例13～18と同様にして単層型感光層を有  
 する電子写真感光体を作製した。

実施例25～30

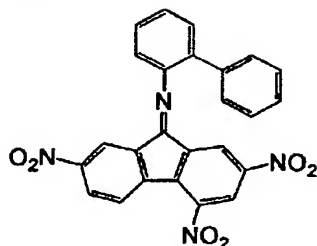
50 電子輸送剤として、前記一般式(ET2)の2、4、7-ト

リニトロフルオレノンイミン誘導体に属する式(ET2-1)

\*【化59】

【0181】

【化58】



(ET2-1)

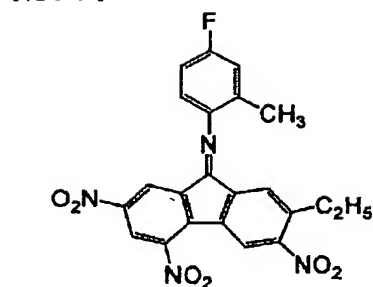
【0182】で表される化合物30重量部を使用した以外は、実施例13~18と同様にして単層型感光層を有する電子写真感光体を作製した。

実施例31~35

電子輸送剤として、前記一般式(ET3)のエチル化ニトロフルオレノンイミン誘導体に属する式(ET3-1)：

【0183】

\*



(ET3-1)

10

【0184】で表される化合物30重量部を使用した以外は、実施例13~18と同様にして単層型感光層を有する電子写真感光体を作製した。上記実施例13~35の電子写真感光体について、前記初期電気特性試験および繰り返し露光後の電気特性試験を行い、その特性を評価した。その結果を、各実施例で用いた正孔輸送剤および電子輸送剤の種類とともに表3に示す。

【0185】

【表3】

	正孔輸送剤	電子輸送剤	電気特性			繰り返し特性	
			V <sub>0</sub>	V <sub>r</sub>	E <sub>1/2</sub>	ΔV <sub>0</sub>	ΔV <sub>r</sub>
実施例13	HT1-1	ET1-1	703	28	1.19	-31	20
実施例14	HT1-2	ET1-1	705	27	1.17	-33	19
実施例15	HT2-1	ET1-1	700	26	1.16	-41	18
実施例16	HT2-2	ET1-1	698	31	1.20	-32	21
実施例17	HT12-1	ET1-1	691	18	1.02	-21	23
実施例18	HT11-1	ET1-1	701	16	1.00	-29	19
実施例19	HT1-1	ET1-2	712	31	1.21	-31	18
実施例20	HT1-2	ET1-2	703	27	1.17	-30	21
実施例21	HT2-1	ET1-2	701	31	1.21	-21	23
実施例22	HT2-2	ET1-2	710	29	1.19	-29	19
実施例23	HT12-1	ET1-2	708	22	1.14	-31	29
実施例24	HT11-1	ET1-2	711	25	1.16	-21	31
実施例25	HT1-1	ET2-1	698	21	1.18	-19	29
実施例26	HT1-2	ET2-1	699	20	1.08	-25	27
実施例27	HT2-1	ET2-1	706	23	1.10	-29	21
実施例28	HT2-2	ET2-1	693	19	1.01	-31	19
実施例29	HT12-1	ET2-1	703	15	1.00	-21	28
実施例30	HT11-1	ET2-1	706	16	1.00	-33	19
実施例31	HT1-1	ET3-1	712	28	1.16	-19	18
実施例32	HT1-2	ET3-1	698	27	1.17	-28	21
実施例33	HT2-1	ET3-1	701	26	1.18	-18	28
実施例34	HT2-2	ET3-1	689	21	1.10	-21	26
実施例35	HT12-1	ET3-1	700	22	1.14	-31	22

【0186】表3から明らかなように、電荷輸送剤として正孔輸送剤と電子輸送剤とを併用した13~35の感

50

光体は、電荷輸送剤として正孔輸送剤のみを用いた実施例2、4、6、8、10および12よりも、さらに電気

特性および繰り返し特性が優れていることがわかる。

【0187】

【発明の効果】以上、詳述したように本発明の電子写真感光体は、本発明における無金属フタロシアニンおよびチタニルフタロシアニンの混合物を電荷発生剤として用いたことにより、感度、電気特性、安定性等に優れる。さらに、正孔輸送剤と電子輸送剤とを併用することにより、さらに感度、電気特性および安定性が優れた感光体を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

\*【図1】本発明における無金属フタロシアニンのX線回折スペクトルである。

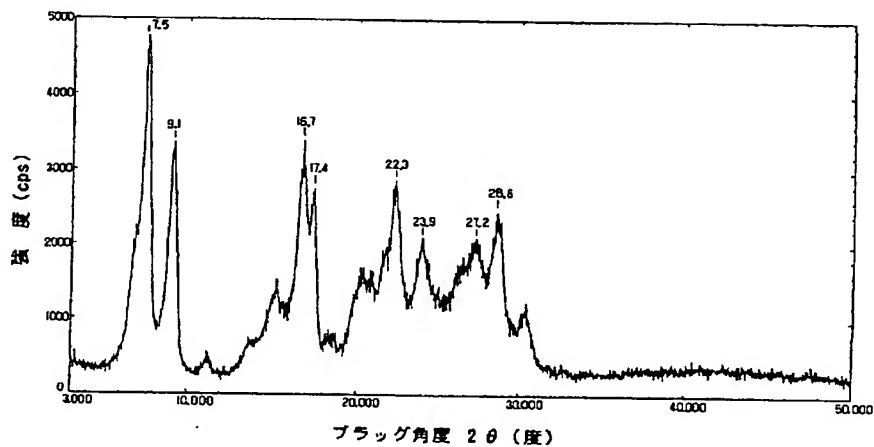
【図2】本発明における無金属フタロシアニンの赤外吸収スペクトルである。

【図3】本発明におけるチタニルフタロシアニンのX線回折スペクトルである。

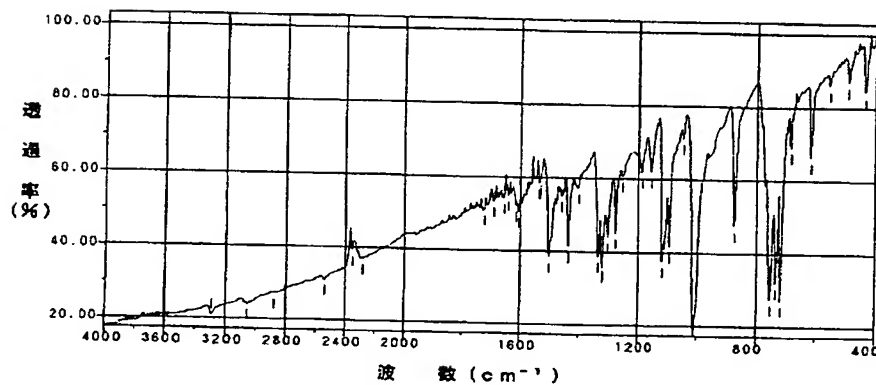
【図4】本発明におけるチタニルフタロシアニンの赤外吸収スペクトルである。

【図5】比較例1で得られたX型無金属フタロシアニン組成物の赤外吸収スペクトルである。

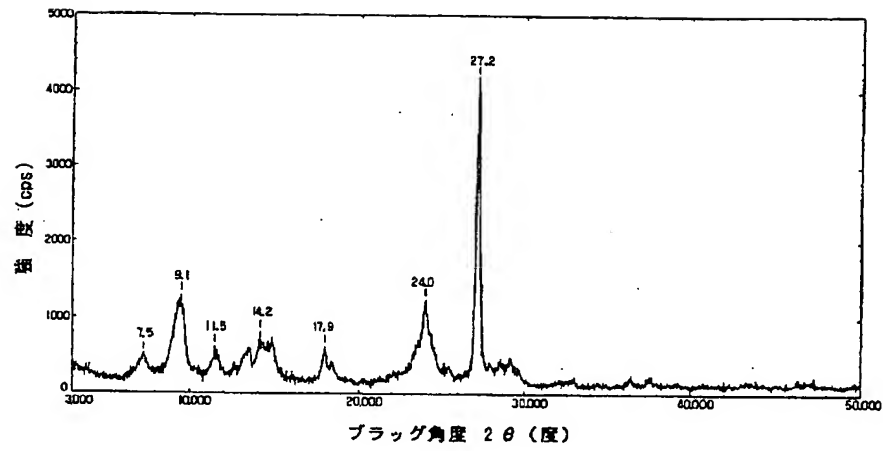
【図1】



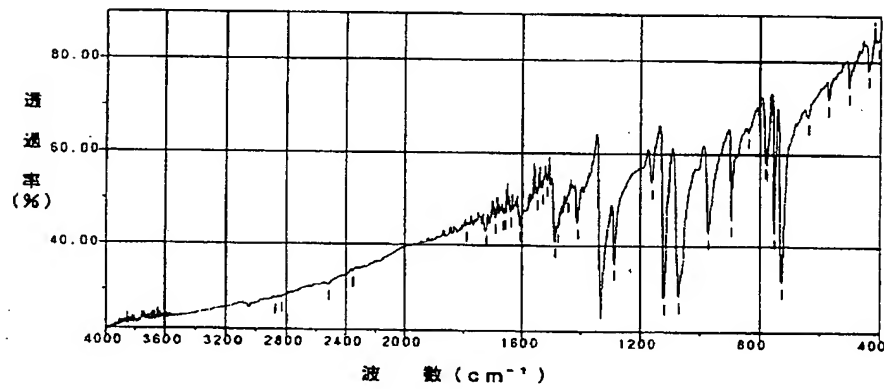
【図2】



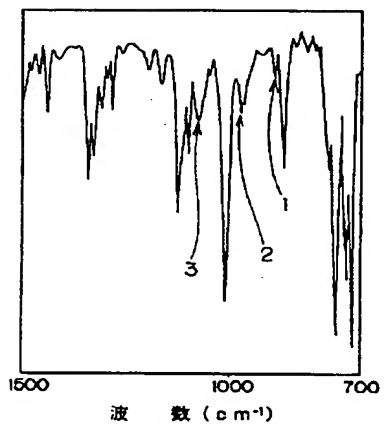
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 浜崎 一也  
大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号  
三田工業株式会社内



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**